



Isothermes de sorption d'un sous-produit industriel « écorces de sésame »

Yakouta KHALDI, Mohamed Amine BALTI, Nabil KECHAOU

Groupe de Recherche en Génie des Procédés Agroalimentaires, Laboratoire de Recherche en Mécanique des Fluides Appliquée - Génie des Procédés - Environnement, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Université de Sfax, BP 1173 3038, Sfax, Tunisie

khaldi_yakouta@yahoo.fr; balti-med-a@hotmail.fr; nabil.kechaou@enis.rnu.tn

Résumé : Ce travail est une contribution à l'étude du séchage des écorces de sésame à travers la détermination de ses caractéristiques thermodynamiques. En effet, les isothermes de sorption ont été déterminées à trois températures différentes (40°C, 50°C et 60°C) et lissés avec treize modèles : BET, BET modifié, Oswin ; Smith; Halsey; Chung et Pfost ; Adam et Shove ; Iglesias et Chirifie ; G.A.B; Peleg ; Oswin modifié ; White et Eiring ; Caurie. La modélisation macroscopique des isothermes de sorption a montré que les écorces de sésame est bien décrit par le modèle de GAB.

Mots clés :

Ecorces de sésame, lissage, isotherme de sorption.

1. Introduction

Depuis des millénaires, le sésame (*Sésamum indicum* L.) occupe une place importante dans l'alimentation humaine. Ses graines sont employées essentiellement pour la production d'huile, mais également dans la production de la pâte de sésame (tehineh) et dans des nombreuses recettes telles que Halaweh (tehineh adouci), haricots de Java et salades [1, 2, 3]. Parmi les industries les plus connus dans la fabrication de Halwa - Chamia est confiserie Triki-Le Moulin (Sfax, Tunisie). Le processus de fabrication de Halwa-Chamia génère une grande quantité de coproduits (environ 5000 tonnes par an) constitués essentiellement d'écorces et de quantités moindres de graines. Les écorces de sésame fraîches sésame ont une activité d'eau élevée de l'ordre de 0,982 avec une teneur en eau de l'ordre de $0,231 \pm 0,004$ kg eau/ kg MS.

L'eau intervient dans de nombreuses réactions d'altération des aliments, comme réactif ou comme produit de réaction [4]. Ces réactions, telles que celles de Maillard, produisent des composés qui modifient les caractéristiques des aliments.

Les isothermes de sorption représentent la relation entre la teneur en eau d'un aliment et l'activité de l'eau, à une température constante [5]. Etant donné que la technique la plus utilisée pour préserver la qualité des aliments est la réduction de l'activité de l'eau jusqu'aux niveaux suffisamment bas, l'obtention de l'isotherme de sorption est essentielle pour déterminer le niveau d'humidité à partir duquel on inhibe la croissance microbienne et la production de mycotoxines pendant la conservation [6]. En outre, de nombreuses propriétés physico-chimiques de détérioration, telles que la texture, la couleur, les processus d'oxydation et la valeur nutritive, sont plus fonction de l'activité de l'eau que de la teneur en eau. La détermination des isothermes de sorption est un moyen indispensable pour la prédiction du transfert d'eau à travers d'un film perméable d'emballage pour denrées alimentaires [7]

L'objectif de ce travail est la détermination des paramètres internes liées à la l'évaporation de l'eau (activité de l'eau, isotherme de sorption) dans les écorces de sésame, ainsi qu'une investigation mathématique des courbes.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matière végétale

L'écorce de sésame ou « son de sésame », un sous - produit de l'unité de fabrication de Halwa-Chamia de la confiserie Triki- Le Moulin (Sfax-Tunisie), est obtenu suite aux étapes de décorticage et de grillage des graines de sésame. Dans notre étude, on s'intéresse à l'écorces issues de la décortiqueuse ayant une teneur en eau initiale de l'ordre de $0,231 \pm 0,004$ kg eau/ kg MS.

2.2. procédure expérimentale

La méthode de sorption employée est la technique gravimétrique statique, qui est basée sur l'utilisation des solutions salines saturées pour maintenir une température et une humidité relative constante jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. A l'équilibre, l'activité de l'eau est identique à l'humidité relative ambiante et le transfert de masse entre le produit son ambiance est assurée par la diffusion naturelle de la vapeur d'eau [8]

Le dispositif expérimental (figure 1) consiste en l'utilisation de neuf bocaux de 1 litre remplis environ au quart de neuf solutions de sels saturées (K_2CO_3 , KCl, $MgCl_2$, NaCl, $NaNO_3$, NaBr, $BaCl_2$, LiCl, K_2SO_4) [9] .

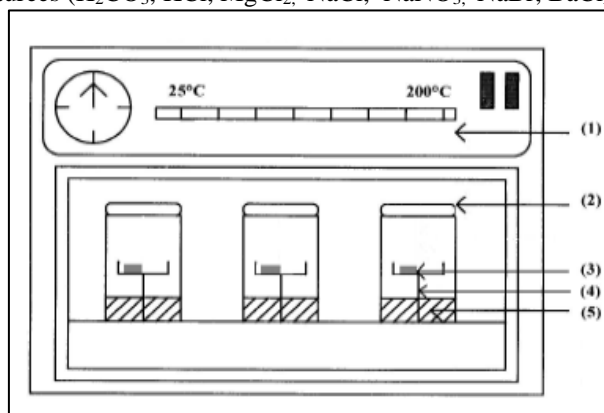


Figure 1 : Dispositif expérimental utilisé pour la détermination des isothermes de sorption des écorces de sésame par la méthode gravimétrique statique.

(1) étuve, (2) bocal hermétique, (3) échantillon, (4) trépied, (5) solution de sel saturée.

Ces solutions permettent d'obtenir des valeurs de a_w variant de 0,109 à 0,964 [10, 11] (Tableau 1).

Tableau 1 : Valeurs standards de l'activité de l'eau des neuf solutions saturées en sels utilisées pour la détermination des courbes de sorption des écorces de sésame à 40, 50 et 60 °C [10, 11]

Sels	Activité d'eau (a_w)		
	40°C	50°C	60°C
LiCl	0,1116	0,1105	0,1085
$MgCl_2$	0,3159	0,3054	0,2926
K_2CO_3	-	0,4091	0,3921
NaBr	0,5317	0,5093	0,4966
$NaNO_3$	0,7100	0,6904	0,6735
NaCl	0,7501	0,7484	0,7469
KCl	0,8232	0,8120	0,8025
$BaCl_2$	0,8910	0,8823	0,8728
K_2SO_4	0,964	0,958	0,957

Les expériences de désorption et d'adsorption ont été établies à trois températures 40, 50 et 60 °C ($\pm 0,1$ °C) pour 9 valeurs d' a_w .

Les échantillons frais destinés au processus de désorption ont été mis dans des supports ($0,351 \pm 0,001$ g). Avant de subir le processus d'adsorption, les échantillons ont été séchés dans une étuve préalablement réglée à une

température de 60 °C jusqu'à atteindre une valeur d' a_w strictement inférieure à 0,109. Le suivi de la perte de masse au cours de la désorption et le gain de masse au cours de l'adsorption a été effectué moyennant une balance de précision de type Mettler AT 400 ($\pm 0,0001$ g). La masse des échantillons a été mesurée toutes les 48 h jusqu'à l'obtention d'une variation d'environ 0,1 % entre deux mesures successives, correspondant à une masse constante et indiquant qu'il n'y a plus d'échange entre le produit et l'air ambiant : c'est l'équilibre hygroscopique. Finalement, les échantillons ont été séchés à 105 °C afin de déterminer leurs masses sèches. Les teneurs en eau d'équilibre (X_{eq}) des écorces ont été alors calculées.

2.3. Lissage des courbes

Plusieurs modèles mathématiques rencontrés dans la littérature ont été développés pour décrire la relation entre la teneur en eau d'équilibre (X_{eq}), l'humidité relative d'équilibre (HRE) ou l'activité d'eau (a_w) et éventuellement la température (T).

Afin de déterminer le modèle le plus adéquat pour la description des isothermes d'adsorption et de désorption obtenues par la méthode des sels saturés à 40, 50 et 60 °C, nous avons opté pour 13 équations mathématiques compte tenu de leur usage dans la description des produits agroalimentaires (Tableau 2).

Une analyse à régression non linéaire a été effectuée à l'aide du logiciel « Curve Expert (Version 1.4) » afin d'identifier les paramètres du modèle donnant le meilleur lissage des points expérimentaux. L'erreur standard (ES) et le coefficient de corrélation (r) sont les paramètres statistiques choisis pour tester la qualité du lissage de chaque modèle. Les modèles sont comparés selon les valeurs de leurs paramètres statistiques r et ES aux différentes conditions opératoires, ainsi que les allures des graphiques. En effet, un meilleur lissage, correspond à une erreur standard minimale (qui tend vers 0), et un coefficient de corrélation qui doit tendre vers 1.

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (y_{jcal} - y_{jexp})^2}{N - n_p}} \quad (1)$$

$$r = \sqrt{\frac{S_t - SCE}{S_t}} \quad (2)$$

Où $S_t = \sum_{j=1}^N (\bar{y} - y_{jexp})^2$ avec $\bar{y} = \frac{\sum_{j=1}^N y_j}{N}$

Et $SCE = \sum_{j=1}^N (y_{jcal} - y_{jexp})^2$

y_{jcal} et y_{jexp} sont les valeurs calculés et expérimentales respectivement.

Tableau 2 : Les modèles mathématiques utilisés pour le lissage des courbes de sorption des écorces de sésame

Modèle	Equation	Référence
BET	$X_{eq} = \frac{A \cdot X_m \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 + (A + 1) \cdot a_w)}$	[12]
BET modifié (1996)	$X_{eq} = \frac{A}{1 - B \cdot a_w}$	[12]
Oswin	$X_{eq} = A \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^B$	[13]
Smith	$X_{eq} = A - B \cdot (\ln(1 - a_w))$	[14]
Halsey	$X_{eq} = \left(-\frac{A}{\ln(a_w)}\right)^{1/B}$	[15]

Chung et Pfof	$X_{eq} = -\frac{1}{A} \left(-\frac{T \cdot \ln(a_w)}{B} \right)$	[16]
Adam et Shove	$X_{eq} = A + B \cdot a_w + C \cdot a_w^2 + D \cdot a_w^3$	[17]
Iglesias et Chirifíe	$X_{eq} = A + B \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)$	[17]
Guggenheim, Anderson et de Boer	$X_{eq} = \frac{X_m \cdot A \cdot B \cdot a_w}{(1 - B \cdot a_w) \cdot (1 - B \cdot a_w + A \cdot B \cdot a_w)}$	[18]
Peleg	$X_{eq} = A \cdot a_w^B + C \cdot a_w^D$	[19]
Oswin modifié	$X_{eq} = (A - B \cdot T) \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^C$	[20]
White et Eiring	$X_{eq} = \frac{1}{A + B \cdot a_w}$	[21]
Caurie	$X_{eq} = \exp(A + B \cdot a_w)$	[21]

3. Résultats et discussions

3.1. Courbes expérimentales de sorption des écorces de sésame

Les courbes expérimentales des isothermes d'adsorption et de désorption à 40, 50 et 60 °C des écorces de sésame sont données respectivement dans les figures 2 et 3.

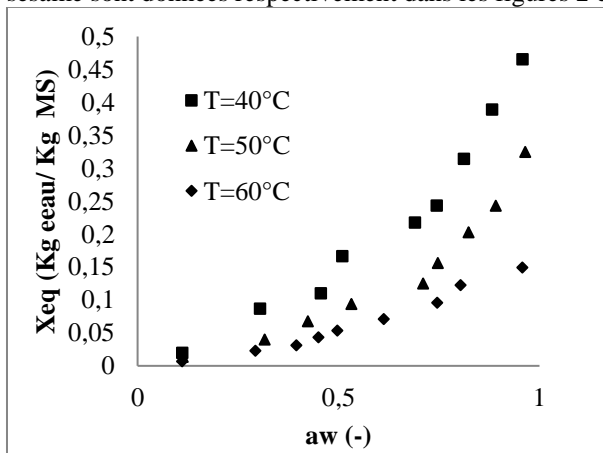


Figure 2 : courbe d'adsorption à 40, 50 et 60°C

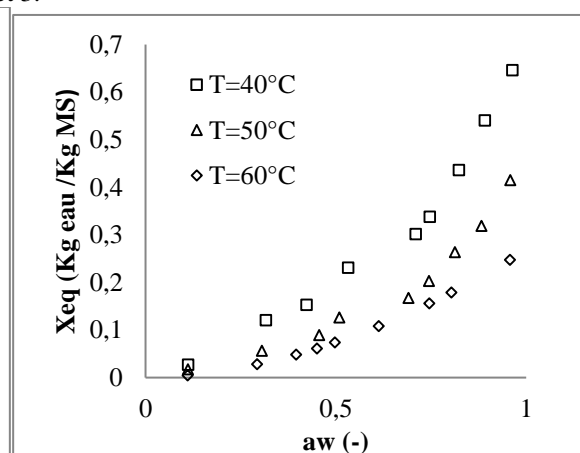


Figure 3 : courbe de désorption à 40, 50 et 60°C

Comme le montre les figures 2 et 3, les isothermes de sorption des écorces de sésame présentent une allure sigmoïdale de type II selon la classification de BET [12], typique de la plupart des produits agro-alimentaires tels que les graines de sésame décortiqués [13]. Ce type d'isotherme se caractérise par un comportement asymptotique dans le domaine des hautes valeurs d' a_w dans lequel l'eau se comporte comme de l'eau pure.

D'après les courbes de sorption (désorption et adsorption) des écorces de sésame, l'effet de la température sur les isothermes de sorption dans l'intervalle d' a_w 0,109 – 0,964 a été noté. A une activité d'eau constante, la capacité de sorption des écorces diminue avec l'augmentation de la température. En d'autres termes, pour une même teneur en eau d'équilibre, a_w augmente avec la température. Par exemple, dans le cas du sel saturé K_2SO_4 donnant des valeurs d' a_w variant de 0,964 à 0,957 dans l'intervalle de températures 40 – 60 °C, les valeurs de X_{eq}

de désorption sont respectivement égales à $0,645 \pm 0,020$ kg eau/kg MS à 40°C ; elles diminuent et passent vers des valeurs plus faibles à 50°C ($0,414 \pm 0,031$ kg eau/ kg MS) pour atteindre à 60°C des valeurs minimales de l'ordre de $0,247 \pm 0,012$. De même, dans le cas des isothermes d'adsorption, les valeurs de X_{eq} des écorces de sésame diminuent avec l'augmentation de la température de 40 à 60°C . Ce comportement peut être expliqué en considérant les états d'excitation des molécules d'eau. Pour des températures élevées, les molécules sont à un niveau élevé d'excitation qui fait augmenter leur distance et diminuer les forces attractives entre elles. Ceci mène à une diminution du degré de sorption de l'eau à une activité d'eau donnée pour des températures élevées [14]. Cependant, dans des cas particuliers, ce phénomène peut être modifié à forte activité d'eau s'il y a augmentation de la solubilité des sucres avec la température ou pour les produits à forte teneur en protéines ou amidon [15, 16]

Pour une température constante, les isothermes d'équilibres augmentent avec l'activité de l'eau pour une température fixe. Ceci peut être expliqué par le fait que la pression de la vapeur d'eau, dans les produits agroalimentaires, augmente avec celle de l'environnement [17].

3.2. Lissage des isothermes de sorption

Nous avons utilisé 13 modèles mathématiques compte tenu de leur usage dans le lissage des isothermes de sorption des produits agroalimentaires (tableau 2).

Le choix du modèle mathématique a été basé sur la comparaison des paramètres statistiques des différents modèles. En effet, la plus grande valeur du coefficient de corrélation (r) et les plus faibles valeurs de l'erreur standard (ES) sont les critères qui justifient le choix du modèle le plus adéquat pour lisser les courbes expérimentales de sorption. Les résultats montrent que le modèle de GAB donne le meilleur lissage des isothermes d'adsorption et de désorption des écorces de sésame dans les intervalles d' a_w $0,109 - 0,964$ et de températures $40 - 60^\circ\text{C}$. Par comparaison aux autres modèles utilisés, le modèle de GAB donne la plus élevée valeur de r et les plus faibles valeurs de ES variant respectivement de $0,995$ à $0,997$ et de $0,01$ à $0,006$.

Par conséquent, les paramètres du modèles de GAB peuvent être recommandés pour la prédiction des isothermes d'adsorption et de désorption des écorces de sésame à des températures et des valeurs d' a_w variant de 40 à 60°C et de $0,109$ à $0,964$; respectivement. Le meilleur lissage de l'ensemble des isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau effectué par le modèle de GAB a été vérifié graphiquement (Figures 4).

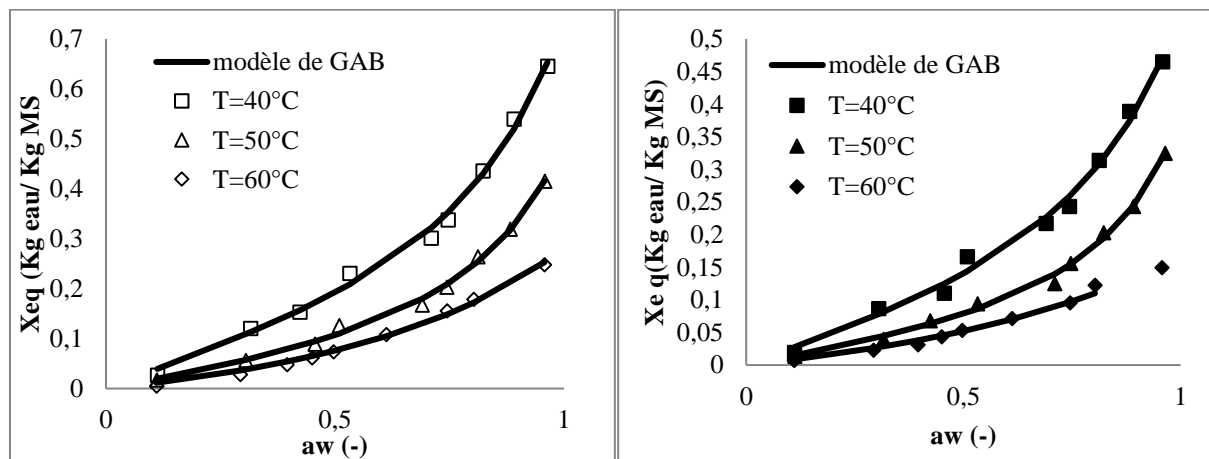


Figure 4 : Données expérimentales et prédites par le modèle de GAB des isothermes de désorption et d'adsorption respectivement à 40 , 50 et 60°C des écorces de sésame.

En effet, les courbes prédites par ce modèle coïncident avec la majorité des points expérimentaux. Le modèle de GAB permet donc de prédire les teneurs en eau d'équilibre des écorces de sésame pour chaque valeur d' a_w et dans l'intervalle de températures étudié. Ce modèle a été également appliqué avec succès à plusieurs produits agricoles comme les feuilles d'oliviers [18] et les feuilles d'orange [19], ail [20], graines de sésame [21].

La teneur en eau de la monocouche donnée par le modèle de GAB a une signification physique importante vue qu'elle permet d'estimer le pouvoir adsorbant du produit ainsi que les sites polaires de l'eau liée [22]. Comme la teneur en eau d'équilibre, la teneur en eau de la monocouche diminue avec la température.

Conclusion

L'objectif de cette étude est de déterminer les propriétés thermodynamiques des écorces de sésame avant de procéder à leur séchage. L'allure des isothermes de sorption sont de type II. L'augmentation de la température induit une diminution de la teneur en eau d'équilibre. La modélisation macroscopique des isothermes de sorption a montré que les écorces de sésame sont bien décrites par le modèle de GAB.

Nomenclature

Symbole	Nom, unité	X_{eq}	teneur en eau d'équilibre, Kg eau/ Kg MS
a_w	activité d'eau, adimensionnel		

Références

- [1] Abou-Gharbia, H. A., Shehata, A. A. Y., & Shahidi, F. Effect of processing on oxidative stability and lipid classes of sesame oil. *Food Research International*, 33, 331–340, 2000.
- [2] Abu-Jdayil, B., Al-Malah, K., & Asoud, H. Rheological characterization of milled sesame (tehneh). *Food Hydrocolloids*, 16, 55–6, 2000.
- [3] Namiki, M. The chemistry and physiological functions of sesame. *Food Reviews International*, 11, 281–329, 1995.
- [4] Nursten H. The Maillard Reactions : In Chemistry, Biochemistry and Implications. *The Royal Society of Chemistry: Cambridge*, 1-30, 2005.
- [5] Kouhila M., Belghit A., Daguene M. Approche Expérimentale des Courbes de Sorption de la Menthe en vue d'un Séchage par Energie Solaire. *Rev. Energ. Ren.*, 2, 61-68, 1999.
- [6] Lemus R.A., Perez M., Andres A., Roco T., Tello C.M., Vega A. Kinetic study of dehydration and desorption isotherms of red alga Gracilaria. *LWT - Food Sci. Technol.*, 41 (9), 1592-1599, 2008.
- [7] Azanha A.B., Faria J.A.F. Use of mathematical models for estimating the shelf-life of cornflakes in flexible packaging. *Pack. Technol. Sci.*, 18 (4), 171-178, 2005.
- [8] Ait Mohamed, L. Etude physico-chimique de la qualité et de la conservation avant et après séchage solaire convectif du *Gelidium sesquipedale* (algue rouge) et du *Citrus aurantium* (orange amère). *Thèse de doctorat*. Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc. (2006).
- [9] Kammoun Bejar, A., Boudhrioua Mihoubi, N., Kechaou, N. Moisture sorption isotherms-experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*, 132, 1728-1735. (2012).
- [10] Multon, J.L., Bizot, H., Martin, G. Mesure de l'eau adsorbée dans les aliments. Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires, 2^{ième} édition. *Editions Lavoisier*, Paris, pp. 158–200. (1991).
- [11] Dumoulin, E., Bimbenet, J.-J., Bonazzi, C., Daudin, J.-D., Mabonzo, E., Turchiuli, C. Activité de l'eau, teneur en eau des produits alimentaires : isothermes de sorption de l'eau. *Cahier Scientifique – Industries alimentaires et Agricoles*, pp. 8-19, (2004).
- [12] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Society*, 62, 1723-1732, (1938).
- [13] Oswin, C.R.. The kinetics of package life. III. The isotherms. *Journal of Chemical Industry*, 65, 419-423. (1946)
- [14] Smith, S.E. Sorptions of wheat vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 646-651. (1947).
- [15] Halsey, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry and Physics*, 16(10), 931-937. (1948).
- [16] Chung, D.S., Pfof, H.B. Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. Part II. *Transaction of the ASEA*, 10(4), 549-551. (1967).
- [17] Iglesias, H.A., Chirife, J. An equation for fitting uncommon water sorption isotherms in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 14, 111-117. (1981).
- [18] Van Der Berg, C., Bruin, S. Water activity and its estimation in food systems; theoretical aspects. In: Rockland, L.B., Stewart, G.F. (Eds.), *Water Activity: Influences on Food Quality*. Academic Press Inc., New York, pp. 1–61. (1981).
- [19] Peleg, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 16, 21-37. (1993).
- [20] Chen, C. Rapid model to determinate the sorption isotherms of peanuts. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 75, 401-408. (2000).

- [21] Castillo, M.D., Martínez, E.J., González, H.H.L., Pacin, A.M., Resnik, S.L.. Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties. *Journal of Food Engineering*, 60, 343-348. (2003)
- [13] S. Kaya, T. Kahyaoglu. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. *Journal of Food Engineering* 76 139–147, (2006).
- [14] García-Pérez, J.V., Cárcel, J.A., Clemente, G., Mulet A. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 41, 18-25. (2008).
- [15] Rizvi, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In “Engineering properties of foods”. Rao M.A., Rizvi S.S.H. (Ed), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 223–309. (1986).
- [16] Gabas, A.L., Menegalli, F.C., Telis-Romero, J. Water sorption enthalpy entropy compensation based on isotherms of pulp, skin and pulp. *Journal of Food Science*, 65(4), 680-684. (2000).
- [17] Shivhare U.S., Arora S., Ahmed J., Raghavan G.S.V. Moisture adsorption isotherms for mushroom. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie – Food Science and Technology*, 37: 133–137. (2004)
- [18] Bahloul, N., Boudhrioua, N., Kechaou, N. Moisture desorption-adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.). *Journal of Industrial Crops and Products*, 28, 162-176. (2008).
- [19] Kammoun Bejar, A., Boudhrioua Mihoubi, N., Kechaou, N. Moisture sorption isotherms-experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*, 132, 1728-1735. (2012).
- [20] Amira Touil, , Jihène Litaïem et Fethi Zagrouba. Isothermes de sorption et propriétés thermodynamique de l’*Allium sativum* ., *J. Soc. Chim. Tunisie*, 17, 105-114. 2015
- [21] Sevim Kaya, Talip Kahyaoglu, Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed, *Journal of Food Engineering* 76 , 139–147. 2006
- [22] Chung, F, S., Pfost, H, B., Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part II: Development of the general isotherm equation. *Trans. ASAE* 10, 552-554. 1967